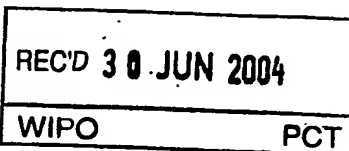


Helsinki 23.2.2004

Fi/04/50041

ETUOIKEUSTODISTUS  
PRIORITY DOCUMENT



Hakija  
Applicant

Kemira Metalkat Oy  
Helsinki

Patenttihakemus nro  
Patent application no

20035047

Tekemispäivä  
Filing date

17.04.2003

Kansainvälinen luokka  
International class

B01J

Keksinnön nimitys  
Title of invention

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

"Alumiinioksidipohjainen katalyytti poistekaasujen puhdistukseen"

Hakijan nimi on hakemusdiaariin 17.02.2004 tehdyn nimenmuutoksen  
jälkeen Ecocat Oy.

The application has according to an entry made in the register  
of patent applications on 17.02.2004 with the name changed into  
Ecocat Oy.

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä  
Patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksestä,  
patenttivaatimuksista, tiivistelmästä ja piirustuksista.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the  
description, claims, abstract and drawings originally filed with the  
Finnish Patent Office.

Pirjo Kalla  
Tutkimussihteeri

Maksu 50 €  
Fee 50 EUR

Maksu perustuu kauppa- ja teollisuusministeriön antamaan asetukseen 1027/2001  
Patentti- ja rekisterihallituksen maksullisista suoritteista muutoksineen.

The fee is based on the Decree with amendments of the Ministry of Trade and Industry No.  
1027/2001 concerning the chargeable services of the National Board of Patents and  
Registration of Finland.

Osoite: Arkadiankatu 6 A Puhelin: 09 6939 500  
P.O.Box 1160 Telephone: + 358 9 6939 500  
FIN-00101 Helsinki, FINLAND

Telefax: 09 6939 5328  
Telefax: + 358 9 6939 5328

## Alumiinioksidipohjainen katalyytti poistokaasujen puhdistukseen

### Alumingrundad katalyt för rengöring av gasutskott

5 Keksinnön kohteena on alumiinioksidipohjainen katalyytti, keskimäärin ylimäärin happea ( $\lambda > 1$ ) sisältävien savu-, pako- ja poistokaasujen käsittelemiseksi.

Käyttämällä ylimäärin happea polttoaineen palamisessa, saavutetaan hyvä hyötysuhde palamiselle, jolloin polttoaineen ominaiskulutus, raakapäästöt ja pakokaasun lämpötila ovat alhaisia. Ylimäärä ilmaa alentaa myös pakokaasun lämpötilaa, koska ilmaylimäärän mukana tulee aina happiylimäärää vastaava määrä pakokaasua laimentavaa inerttiä typpeä. Dieselautojen pakokaasun lämpötilat ovat kaupunkiajossa välillä 100 - 250 °C, ollen usein pitkiä aikoja jopa alle 150 °C. Vaikka raakaemissiot ovat suhteellisen alhaisia bensiiniautoihin verrattuna, on esimerkiksi dieselhenkilöauton hapetuskatalyytti päästörajoihin päästäkseen saatava toimimaan tuolla lämpötilavälillä yli 60 - 80 % konversiolla hään ja hiilivetyjen suhteen. Mikäli hiilivetyjä ei saada riittävän tehokkaasti hapetettua, lisääntyvät myös partikkelimäärät. Typen oksidien konversio on dieselpakokaasun olosuhteista riippuen välillä 0 - 20 % katalyytissä, josta käytetään myös nimitystä 4-toimikatalyytti (CO, HC, NO<sub>x</sub>, partikkelit). Dieselhapetuskatalyyteissä käytetään normaalisti parhaiten rikkiä kestävää Pt:a aktiivisena metallina. Katalyytit pyritään asentamaan lämmön hyödyntämisen takia mahdollisimman lähelle moottoria (CC = Closed Coupled) eikä korin alle (UF = Under Floor). Koska CC-asemaan ei mahdu kovin suurta katalyyttiä ja katalyytin toiminta riippuu alhaisissa lämpötiloissa voimakkaasti sen tilavuudesta, asennetaan uusiin dieselautoihin usein myös pieni katalyytti lähelle moottoria ja suurempi katalyytti kauemmas moottorista.

25 Monissa teollisuuden voimalaitoksissa ja tehtaissa syntyy myös päästöjä (hiilivety-, typpi-, hiili-vety-happi- ja rikkiyhdisteet), jotka voidaan hapettaa katalyytissä haitattomampaan muotoon. Yhdisteissä voi olla myös mukana muita atomeja kuten halogeeneja. Haihtuvat orgaaniset yhdisteet (VOC = volatile organic compounds) on suuri päästölähde mm. monissa teollisuusprosesseissa (liuottimet, paistokäryt, sulfidit, orgaaniset sulfidit, ammoniakki, typpeä sisältävät orgaaniset yhdisteet). Poistokaasulinjoihin asennettavien hapetuskatalyyttien tulisi toimia mahdollisimman tehokkaasti jo matalissa lämpötiloissa. Hiilivedyt sekä rikin ja typen yhdisteet muutetaan vastaaviksi oksideiksi.

Oksidipohjaisia katalyyttejä on kehitetty hyvin monenlaisia, joista perinteisiä ovat

puhtaasti alumina-, silika- tai titaniapohjaiset Pt-ryhmän metalleja (Pt, Pd, Rh) sisältävät katalyytit. Oksidiseos on valmistettu esimerkiksi stabiloidusta  $\text{TiO}_2$ :sta ja Si-soolista (US 5,580,533) tai  $\text{TiO}_2$ :n,  $\text{SiO}_2$ :n,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :n ja  $\text{ZrO}_2$ :n seoksesta (EP 0694332). Yksinomaan muita aktiivisia metalleja kuin Pt:a tai Pd:a sisältävät katalyytit eivät ole kokemuksen mukaan kuitenkaan kestäneet todellisissa pakokaasuolosuhteissa. Jalometallikatalyyteissä on käytetty tyypillisesti monia promoottoreita, joiden tarkoitus on vielä alentaa syttymislämpötilaa ja stabiloida katalyyttiä termistä tai kemiallista deaktivoitumista vastaan. Esimerkiksi ceriaa ja toista oksidia (titani, zirkoni, Ce-zirkoni, silika, alumina-silika tai alfa-alumina) sisältävän tukiaineen seoksen on väitetty olevan aktiivinen hapetuskatalyytti (WO 93/10885). Kun dieselpolttoaineen rikkitaso oli hyvin korkea 80- ja 90-luvulla käytettiin myös Si- (EP 0377290), Ti- (JP 4087627), Si-Ti- pohjaisia (US 5,145,825) katalyyttejä, joihin ei kerry samalla tavalla sulfaatteja kuin aluminapohjaisiin katalyytteihin). 3-toimikatalyyttejä muistuttavia Al-Ce-pohjaisia katalyyttejä on myös käytetty laajasti (WO 9310886, US 4,782,038) hapetuskatalyytteinä. Mitkään oksidipohjaisten katalyyttien syttymislämpötilat ei kuitenkaan riitä uusimpien hyvin kylmää pakokaasua tuotaviin dieselautoihin.

Etenkin partikkeleihin kertyvän hiilivedyn määrän väitetään vähenevän käyttämällä erilaisia happamia zeoliitteja kuten faujasiittia, pentasilia tai mordeniittia sisältäviä katalyyttejä, jossa on aktiivisena metallina raskaampia siirtymäalkuaineita (DE 0449931). Vastaavalla tavalla on käytetty jalometalleja (EP0596552), La:a, Ce:a tai Ca:a sisältävää (EP 0508 513) Y-zeoliittia hiilivetyjen määrän vähentämiseen pakokaasussa.

Lisäämällä Pt-hapetuskatalyyttiin V:a tai La:a voidaan vähentää sulfaattien muodostusta, vaikka hiilivedyt ja CO hapettuvat tehokkaasti (EP 0734756).

Useissa eri lähteissä kuvataan esimerkkejä zeoliitteja (EP 0499286) tai oksideja (EP 0498 325) sisältävistä katalyyteistä, joiden tarkoituksena on laihakohteissa katalysoida  $\text{NO}_x$ :n pelkistymistä. Zeoliitteihin on lisätty aktiivisena yhdisteenä mm. Cu, Ce, Mn, Co, Ag, Ga, Zr, Cr tai Pd. Lisäksi zeoliiteissa voi olla mukana jokin promoottori kuten siirtymäalkuaine esim. La. Tämän tyyppisten zeoliittipohjaisten katalyyttien kestävyys  $\text{SO}_2$ :n ja muiden katalyyttimyrkköjen läsnäollessa on ollut yleensä käytännössä liian huono tai ne vaativat liian suuren polttoaineen lisäinjektioon.

Järjestämällä useita erilaisia Pt-pitoisia  $\text{deNO}_x$ -katalyyttejä peräkkäin laskevaan toimintaikkunan mukaiseen järjestykseen, voidaan saada aikaan laaja  $\text{NO}_x$ -toiminta-

ikkuna hiilivetyjen toimiessa pelkistimenä (US 5,294,421). Toimintaikkuna laskee Pt-katalyyteillä tukiaineittain järjestyksessä:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eli  $\text{Pt}:\text{Al}_2\text{O}_3$ :n syttymislämpötila oli alhaisin.

- 5 4-toimikatalyyteissä on hyödynnetty myös konseptia, jossa katalyytissä on HC:a adsorboivaa zeoliittia ja lähinnä Pt-pitoinen  $\text{deNO}_x$ -katalyytti, jossa typen oksidit pelkistyvät HC:illä (WO 9639244). HC-adsorbentin väitetään desorboivan HC:ä lämpötilavälillä 190 – 250 °C.

- 10 Zeoliittipitoisen dieselhapetuskatalyytin kuvataan sisältävän tukiainetta, jossa on aluminan lisäksi ceriaa, zeoliittia ja platinaa (WO 9401926). Zeoliitissa voi olla Pt-ryhmän metallia. Zeoliitin tarkoitus on auttaa hiilivetyjen hapetusta, adsorptiota ja krakkautumista. Toinen vastaavan tyyppinen katalyytti sisältää Pt-ryhmän metallia oksidipohjaisessa tukiaineessa, jossa on promoottorina V, Au, Fe sekä termisesti stabiili ceria sekä ei-katalyyttinen, huokoinen zeoliitti, joksi sopi mm. beta-, pentasil- tai mordeniitti (WO 97 00119).

- 15 On esitetty myös laihakohteisiin soveltuva jalometallipitoinen hapetuskatalyytti, joka sisältää zeoliittia ja aluminaa, jossa on stabilaattorina Si-, Ba-, La- tai Zr-yhdiste. Aluminan ja zeoliitin painosuhde on välillä 9:1 - 1:9 (FI 98274). EP 0800856:ssa kuvataan vastaava katalyytti, joka on valmistettu zeoliitista, Pt-ryhmän metallista ja metallioksidista, joka on Al-silikaatti, alumina tai titania. EP0566878:ssa alumiinioksidin, titaanioksidin, piioksidin ja zeoliitin seoksesta koostuva katalyytti on valmistettu alkoholipitoisesta liuoksesta. WO 9722404:n mukaisessa katalyytissä on myös yhdistetty hapan tai emäksinen zeoliitti (beta, mordeniitti tai pentasil) oksidipohjaiseen Pt-katalyyttiin.

- 25 Eräs 4-toimikatalyytti (WO 9850151) on valmistettu käyttäen jalometallipitoista, oksidipohjaista tukiainetta, jossa on kahta erilaista zeoliittia, joista toisessa oli jalometallia (Pt tai Rh). Ensimmäinen zeoliitti oli pentasil, mordeniitti, Y-zeoliitti tai beta-zeoliitti, jossa ei ollut jalometallia. Huokoskoko oli vähintään 5 Å ja Si:Al-suhde yli 5. Toinen zeoliitti oli ZSM-5, johon on lisätty jalometallilla.

- 30 Zeoliittirakenteiden säännöllisiä huokosrakenteita ja -kokoja on hyödynnetty valmistamalla katalyytti, jossa pitempiketjuisia HC:a estetään steerisest pääsemästä hapetuskatalyytin aktiiviselle paikalle, jolloin pelkistävien yhdisteiden kokonaishapetusnopeutta voidaan hidastaa ja pelkistimien määrä pysyy riittävän korkeana typen oksidien pelkistymisen kannalta (WO 9929400). Esimerkissä on käytetty Pt-ferrieriitti- (hapetus) ja Ag-mordeniittikatalyyttejä ( $\text{deNO}_x$ ).

Zeoliitit ovat kiteisiä luonnon tai synteettisiä alumiinisilikaatteja, joilla on säännöllinen huokosrakenne, mikä kuitenkin vaihtelee eri zeoliittityypeillä. Tätä ominaisuutta voidaan hyödyntää valmistettaessa muotoselektiivisiä katalyyttejä, jossa huokosen muoto ja koko rajoittaa, mitkä molekyylit pääsevät huokosiin. Zeoliittien perusrakenneyksikkö alumiinitetraedri vaatii +1-positiivisesti varautuneen kationin tullakseen sähköisesti neutraaliksi. Tästä syystä ionivaihdettaessa kationit kiinnittyvät yleensä alumiinipaikkaan. Valmistusvaiheen jälkeen kationi zeoliitissä on yleensä natrium tai vety. Piitetraedri on sähköisesti neutraali. Ionivaihtomenetelmillä ne on kuitenkin helppo vaihtaa muiksi kationeiksi, jotka antavat zeoliitille katalyyttisiä ominaisuuksia (Gates et al., Chemistry of catalytic processes, McGraw-Hill 1979). Ionivaihdossa zeoliittiin adsorboidaan kationeja yleensä vesiliuoksesta, kuivataan ja kalsinoidaan sopivissa olosuhteissa. Huokoskoko, huokostilavuus ja pintaominaisuudet ovat erilaisia eri zeoliiteilla. Zeoliitin runkorakenteen koostumusta kuvataan yleisesti Si:Al<sub>2</sub>-moolisuhteella, joka vaikuttaa zeoliittirakenteen lisäksi mm. hydrofobisuuteen/hydrofiilisyyteen, happamuuteen ja stabiilisuuteen eri olosuhteissa sekä siihen, kuinka paljon zeoliittiin voidaan ionivaihtaa haluttua kationia. Hydrofobisilla korkean Si:Al<sub>2</sub>-suhteen zeoliiteilla voidaan poistaa matalissa lämpötiloissa hiilivetyjä poistekaasuista. Tyypillisiä emissiokatalyyteissä käytettyjä zeoliittityyppejä ovat ZSM-5 (MFI), mordeniitti (MOR), beta (BEA), Y (FAU) ja ferrieriitti (FER). Nykyisissä katalyyteissä käytettävät zeoliitit ovat yleensä synteettisiä, joiden yllä olevan nimen rinnalla käytetään myös vastaavan luonnon zeoliitin rakennetta kuvaavaa nimeä (edellä suluissa). Zeoliittien huokoskoot vaihtelevat samalla alueella, kuin eri hiilivetyjen molekyylit. Esimerkiksi suurempien aromaattisten hiilivetyjen tulee krakkautua, ennen kuin ne sopivat ZSM-5:n huokosiin. Ferrieriitin huokoskoko on niin pieni, että useat kevyet hiilivedyt eivät sovi sen huokosiin. Y-zeoliitilla taas on 3-ulotteinen huokosrakenne, jossa on selvästi hienoja huokoisia, mutta myös rakenteen väliin jääviä suuria huokoisia. Pienimmät molekyylit kuten NO, CO, vety ja happi sopivat kuitenkin hyvin kaikkien edellämäinuttujen zeoliittien huokosiin. Huokoskoolla ja pintaominaisuuksilla on merkitystä myös katalyytin valmistusvaiheessa aktiivista komponenttia lisättäessä ioninvaihdossa tai imeytyksessä erilaisina liuosityhdisteinä.

### Keksinnön yleinen kuvaus

Tämän keksinnön tarkoituksena on saada aikaan ylimäärin happea ja rikkiyhdisteitä sisältäviin kohteisiin käyttöolosuhteita kestävä hapetuskatalyytti ja NO<sub>x</sub>-pelkistyskatalyytti, jonka toimintalämpötila on mahdollisimman alhainen. Tämän tavoitteen saavuttamiseksi keksinnölle ovat tunnusomaisia seikat, jotka esitetään itsenäisissä

patenttivaatimuksissa. Muissa vaatimuksissa esitetään keksinnön eräitä edullisia sovellutusmuotoja.

Normaaliin hapetuskatalyyttiin verrattuna keksinnön mukaisella katalyytillä on korkea aktiivisuus typen oksidien pelkistyksessä eli katalyytti toimii 4-toimikatalyyttinä (CO, HC, NO<sub>x</sub>, PM). Hyvällä hapetuskatalyytillä saadaan aikaan korkea konversio hiilivedyille, jotka ovat käyttöolosuhteissa katalyytissä haihtuvia. Tällöin partikkelien kokonaismäärä (massa) saattaa aleta riippuen olosuhteista 10 - 50 % henkilöautossa NEDC:ssä (New European Driving Cycle).

NH<sub>3</sub>:a tai tyypeä sisältävät yhdisteet (esim. ammonium-, ammin- ja nitroyhdisteet, orgaaniset typpiyhdisteet) reagoivat keksinnön mukaisessa katalyytissä esim. typeksi ja typen oksideiksi.

Keksinnön mukainen katalyytti voi olla myös osa järjestelmää tai menetelmää, jossa on tarkoitus poistaa mm. typen oksideja ja partikkeleita. Keksinnön mukaisen katalyytin lisäksi järjestelmässä voi olla esim. katalyytti NO<sub>x</sub>:n poistamiseksi (esim. SCR-katalyytti, NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyytti / NO<sub>x</sub>-hajotuskatalyytti) tai partikkelierotin (partikkelisuodatin, elektrostaattinen erotin, sykloni jne.).

Keksinnön erään kohteen mukaan katalyytti sisältää 1. zeoliitin, Ce-yhdisteen, Ce-promoottorin, joka on valittu joukosta Zr, Ti, Nb, Mn, Co, Pr, Nd, ja aktiivisena metallina Pt:a ja/tai Rh:a ja/tai Pd:a ja/tai Ir:a, joka on dispergoitu katalyyttiin.

Keksinnön erään kohteen mukaan katalyytti sisältää lisäksi 2. zeoliitin, jonka rakenne, tyyppi ja/tai Si:Al<sub>2</sub> eroaa 1. zeoliitista. Keksinnön erään kohteen mukaan katalyytti sisältää lisäksi 3. zeoliitin, jonka rakenne, tyyppi ja/tai Si:Al<sub>2</sub> eroaa 1. ja 2. zeoliitista.

Keksintö perustuu siihen, että yhdistetään alumiinioksidia sisältävään katalyyttimateriaaliin erillisinä partikkeleina yhtä tai useampia zeoliitteja, karkeata ceriumoksidia tai Ce-sekaoksidia sekä lisäksi hieno- tai karkeajakoista metallia esim. oksidina. Hienojakoinen metalli on dispergoitu alumiinioksidin ja/tai zeoliitin pintaan. Yhteen tai useampaan zeoliittiin on voitu lisätä aktiivista metallia, joka on yleensä Pt:a.

Keksinnön käyttöalueita ovat esim. pako-, savukaasu- ja poistekaasusovellutukset liikkuvissa tai stationaarissa kohteissa, joissa seos on jatkuvasti tai keskimäärin happea ylimäärin sisältävä. Palamisessa on voitu käyttää mitä tahansa kaasumaista (esimerkiksi metaani, propaani), nestemäistä (kevyt tai raskas polttoöljy, diesel, bensiini) tai kiinteätä polttoainetta. Poistekaasuissa voi olla esimerkiksi hiilivetyjä

(VOC, liuotinpäästöt, käryt) sekä rikin ( $\text{H}_2\text{S}$ , orgaaniset sulfidit tai merkaptaanit), typen ( $\text{NH}_3$ , orgaaniset typpiyhdisteet) tai halogeenien (orgaaniset Cl-, F-, Br-, I-yhdisteet) yhdisteitä.

5 Ce-yhdisteen pitoisuus on yleensä 0,1 % -99 %. Se voi olla edullisesti 1 -40 %, kuitenkin 5 -20 %, 10 -30 %.

10 Keksinnön mukaisissa katalyyteissä on edullisesti vähintään yksi zeoliitti, joka on tyypiltään ZSM-5, Beta, Y, ferrieriitti ja/tai mordeniitti.  $\text{Si}:\text{Al}_2$  voi olla edullisesti keskimäärin 1 – 1000, kuten edullisesti välillä 20 - 500. Zeoliitti voi olla myös ti-  
taania sisältävä, esim. TS-1. Keksinnön erään kohteen mukaan yhteen tai useam-  
paan zeoliittiin voidaan lisätä (esim. ioninvaihtaa tai imeyttää) keksinnön mukaisia  
15 metalleja, kuten edullisesti Pt:a, ja/tai edullisesti Pd:a, Ir ja/tai Rh:a. Zeoliittien omi-  
naispinta-ala on tavallisesti erittäin korkea (yli  $350 \text{ m}^2/\text{g}$ ), jolloin niillä voidaan  
lisätä katalyytin kokonaispinta-alaa. Zeoliitti voi olla synteettinen tai vastaava luon-  
nossa esiintyvä Al-silikaatti. Keksinnön erään kohteen mukaan ainakin yksi aktiivi-  
15 sista metalleista Pt ja/tai Rh ja/tai Pd ja/tai Ir on Ce-yhdisteen pinnassa.

Kahden tai useamman zeoliitin kombinaatiossa voi keksinnön erään kohteen mu-  
kaan ainakin yhden zeoliitin  $\text{Si}:\text{Al}_2$  olla alle 55 ja ainakin yhden yli 55. Pakokaasu-  
katalyyteissä käytetään hydrotermisesti mahdollisimman kestäviä zeoliitteja. Käyt-  
tämällä hydrofobisia, hilivetyjä adsorboivia zeoliitteja, saadaan etua HC-konver-  
20 sioissa ja katalyytin syttymisessä. Edullisesti zeoliittiin, jossa  $\text{Si}:\text{Al}_2 < 55$  on lisätty  
Pt:a, edullisesti 0,05 - 3 %, kuten 0,1 - 1 %. Edullisesti zeoliittiin, jossa  $\text{Si}:\text{Al}_2 \geq 55$   
on lisätty Pt:a, edullisesti 0,05 - 3 %, kuten 0,1 - 3 %. Edullisesti zeoliittiin on lisät-  
ty Pt:a, joka vastaa korkeintaan 100 %:n ionivaihtosuhdetta Al:an suhteen.

25 Kahden tai useamman zeoliitin kombinaatiossa voi ainakin yksi zeoliitti (Beta, Y)  
sisältää suurempia ( $> 0,6 \text{ nm}$ ) huokosia ja ainakin yksi zeoliitti (ZSM5, ferrieriitti)  
sisältää pieniä tai keskisuuria ( $\leq 0,6 \text{ nm}$ ) huokosia. Zeoliiteissa voi olla myös sekä  
suuria että pieniä huokosia (mordeniitti). Huukosten muoto, rakenne ja kanavien yh-  
teenliittymistapa voi vaihdella zeoliiteissa. Keksinnön erään kohteen mukaan huo-  
kosten halkaisija 1. zeoliitissa on keskimäärin  $< 0,6 \text{ nm}$  ja 2. zeoliitissa keskimäärin  
30  $\geq 0,6 \text{ nm}$ .

Kahden tai useamman zeoliitin kombinaatiossa voi ainakin yksi zeoliitti (esim. Be-  
ta) desorboida adsorboituneita hiilivetyjä korkeassa lämpötilassa ja ainakin yksi  
zeoliitti (esim. ZSM5) desorboi hiilivetyjä edellistä olennaisesti matalammassa läm-  
pötilassa.

Normaalin Al-Si-zeoliitin sijaan voidaan käyttää myös metallisilikaatteja, jossa zeoliitin rakenteessa on Al:n paikalla riittävän hyvin pysyvä toinen metalli, kuten esim. Ti, Co, Ga, In, Co, Mn, Zn, Cu, Cr tai Fe. Tällöin silikaattiraaka-aineessa ei ole lainkaan alumiinia, mikä on olennainen ero verrattuna normaaleihin zeoliitteihin.

5 Näihin metallisilikaatteihin voidaan lisätä myös jokin edellä kuvatuista promootoreista.

Toiseen zeoliittiin voidaan lisätä katalyyttisesti aktiivista metallia tai sen oksidia (esim. Pt, Pd, Rh) ja toinen zeoliitti on katalyytissä sellaisenaan. Toiseen zeoliittiin voidaan lisätä (esim. Beta(300) tai Y(80)) korkea pitoisuus ( $>1$  %) Pt:a ja toiseen zeoliittiin (ZSM5(33), ZSM5(50), Beta(25), ferrierite(20)) matala pitoisuus ( $<1$  %) Pt:a. Korkea pitoisuus vastaa esim. ionivaihtoastetta yli 100 % tai jälkimmäinen ioninvaihtoastetta 100 % tai sen alle. Tällä tavalla saatiin edistettyä zeoliiteilla katalyytissä yhtä aikaa HC-adsorptiota ja syttymisreaktiota.

10

Tyydyttyneitä hiilivetyjä (esim. metaani, etaani, propaani) sisältävissä kohteissa voidaan lisätä yhteen zeoliittiin Pd:a ja toiseen zeoliittiin Pt:a tai imeyttämällä molemmat koko katalyyttiin. Tällöin saadaan aikaan katalyytti, jossa on hyvä HC-syttyminen, CO-syttyminen ja kestävyys sekä  $\text{NO}_x$ -konversio ( $\text{CH}_4$ -SCR).

15

Yhteen tai useampaan zeoliittiin voidaan edullisesti lisätä 1. promoottori ioninvaihtamalla tarkoituksena lisätä HC-adsorptiokapasiteettiä, HC-adsorption kestävyyttä (terminen ja rikki) ikäytyksessä tai muuttaa adsorboituneen HC:n desorptiolämpötilaa. Zeoliiteilla, joilla on hyvin korkea desorptiolämpötila (Beta), voidaan sopivilla promoottoreilla alentaa desorptiolämpötilaa, jolloin saadaan desorptio tapahtumaan katalyytin syttymislämpötila-alueella. Koska zeoliiteilla on hyvin suuri adsorptiokapasiteetti, on vaarana, että zeoliittihuokoset täyttyvät hiilivetyjen hapetuksen välituotteista, jolloin hyöty zeoliitteista reaktioissa vähenee. Tällöin välittömästi zeoliittirakenteessa oleva 1. promoottori (esim. Ce, Ti, Mn, Fe) edistää hiilivetyjen ja CO:n hapetusta vedeksi ja hiilidioksiksi.

20

25

Katalyytissä käytetään korkean pinta-alan omaavaa puhdasta tai keksinnössä mainituilla etukäteen katalyyttiin dispergoiduilla metalleilla stabiloitua alumiinioksidia. Alumiinioksidin ominaispinta-ala on tavallisesti yli  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ , edullisesti välillä  $200 - 300 \text{ m}^2/\text{g}$  ja jopa yli  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ .

30

Katalyytissä ceriumoksidi tai Ce- ja Ce-promoottorioksidin seos on keskimäärin suurina, yli  $0,4 \mu\text{m}$  partikkeleina tukiaineessa, edullisesti partikkelikoko on välillä  $1 - 10 \mu\text{m}$ . Tällöin katalyytin hydroterminen ja rikin kestävyys sekä HC- ja  $\text{NO}_x$ -



konversiot ovat olennaisesti korkeammat kuin katalyytissä, jossa cerium on dispergoituneena aluminan pintaan pieninä partikkeleina. Se lisätään katalyyttiin lietevaiheessa jauheena tai esim. soolista katalyytin pintaan, jolloin saadaan aikaan suuria partikkeleita. Ce-yhdiste voi olla tasaisesti koko tukiaineessa tai se voi olla yhdessä useammasta päällekkäisestä kerroksesta. Ceriumoksidin ollessa kasautumina, voi puhtaaseen alumiinioksidiin paremmin adsorboitua jalometalli tai dispergoituvat promoottorimetallit.

Ce-sekaoksidi valmistetaan ennen katalyytin pinnoitusta esim. saostamalla, sooligeelitekniikalla tai muilla vastaavilla menetelmillä. Ce:iin voidaan lisätä Ce-promoottoriksi esim. Mn, Ti, Zr, Pr, La, Co, Ni, Cu, Ca, Sr, Sc, Nb, Nd tai Gd:a. Sekaoksidi voi olla myös edellä mainituista alkuaineista koostuva tri- tai multikomponenttiseos, esim. Mn-Zr-Ce, Mn-Nb-Ce, Ti-Zr-Ce, Ti-Nb-Ce, Mn-Ti-Ce, Pr-Ti-Ce, Pr-Mn-Ce tai Co-Mn-Ce. Sekaoksidit muodostavat tunnettuja luonnon tai synteettisiä kiderakenteita. Sekaoksidissa voi olla myös Al mukana.

1. promoottori on edullisesti hyvin dispergoituneena ( $d_{50} \leq 0,4 \mu\text{m}$ ) esim. metallisena, oksidina, nitraattina, karbonaattina tai muina vastaavina yhdisteinä tai niiden seoksina katalyytissä. Se on voitu lisätä alumiinioksidiin tai zeoliittiin etukäteen valmistusvaiheessa esim. saostamalla, imeyttämällä, ioninvaihtamalla tai sooligeelitekniikalla. 1. promoottori voi olla aluminan rakenteessa tai adsorboituneena sen pintaan. 1. promoottori voi olla zeoliittirakenteessa adsorboituneena Al-paikkaan tai se voi korvata Al:n zeoliitissa (vastaava metallisilikaatti). 1. promoottori voi edullisesti olla zeoliittien pinnalla tai rakenteessa. Dispergoitu 1. promoottori voi olla joko tasaisesti koko katalyyttirakenteessa, 2. promoottorin pinnalla tai edullisesti myös Ce-yhdisteen pinnalla. 1. promoottori voi olla myös Ce, jolloin katalyytissä on Ce:a kahdessa muodossa, suurina partikkeleina ja dispergoituneena tasaisesti tai tiettyyn komponenttiin katalyytissä. 1. promoottori voi edullisesti olla Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, La, Au, Ag, Ga, In ja/tai Ce.

Keksinnön erään kohteen mukaan katalyytti sisältää myös 2. promoottorin. 2. promoottori on edullisesti Ti, V, Cr, Mn, Mo ja/tai W.

Keksinnön erään kohteen mukaan 2. promoottorin keskimääräinen partikkelikoko tukiaineessa on  $\geq 0,4 \mu\text{m}$ . 2. promoottori muodostaa katalyyttitukiaineessa oman suuremman yhtenäisen faasin suurina ( $d_{50} \geq 0,4 \mu\text{m}$ ) esim. metalli-, oksidi-, nitraatti-, karbonaatti-, sulfaattipartikkeleina tai niiden seoksina. Se lisätään katalyyttiin lietevaiheessa jauheena tai esim. soolista katalyytin pintaan, jolloin saadaan aikaan suuria partikkeleita, kun soolissa partikkeleiden koko on riittävän suuri. 2. promoot-

tori voi olla tasaisesti koko tukiaineessa tai se voi olla yhdessä useammasta päällekkäisestä kerroksesta. Dispergoitu 1. promoottori ja aktiiviset metallit voi olla osittain tai kokonaan 2. promoottorin pinnalla. 2. promoottori muodostuu Ti:n, V:n, Cr:n, Mn:n, Mo:n tai W:n yhdisteistä tai niiden seoksista.

- 5 Keksinnön erään kohteen mukaan katalyytti aktiivinen metalli on lisätty katalyyttiin tai joihinkin raaka-aineisiin käyttäen ainakin kahta erilaista lähtökompleksia imeytysliuoksessa ja/tai käyttäen erilaista imeytystapaa.

- 10 Keksinnön erään kohteen mukaan katalyytissä on kaksi tai useampia erillistä katalyyttiosaa, jotka on pinnoitettu koostumukseltaan tai kerrospaksuudeltaan keskenään erilaisilla keksinnön mukaisilla katalyyteillä tai sen osilla. Edullisesti 1. katalyyttiosaan on lisätty Ce-oksidia ja/tai Ce-promoottoria ja 2. katalyyttiosaan ei ole lisätty Ce-oksidia ja Ce-promoottoria. Edullisesti 1. katalyyttiosassa on 1. promoottori ja 2. katalyyttiosassa 2. promoottori. Edullisesti 1. katalyyttiosassa on Pt:a ja 2. katalyyttiosassa on Rh:a, Pd:a ja/tai Ir:a. Voidaan myös valmistaa katalyytti, jossa  
15 esim. 1. osa ja 3. osa ovat keskenään samanlaisia ja 2. katalyyttiosa eroaa niistä koostumuksen ja/tai rakenteen suhteen. Voidaan myös valmistaa keksinnön mukainen katalyytti, jossa 1. osa ja 3. osa ovat rakenteellisesti samoja, mutta niiden koostumus eroaa. 2. osa voi olla rakenteellisesti tai koostumukseltaan yhteneväinen 1. ja/tai 3. osan kanssa.

- 20 Keksinnön mukainen katalyyttikoostumus (tukiaine) on esim. pinnoitettu ruiskuttamalla erikseen sileään ja rypyttettyyn avoimeen metallifolioon tai -pintaan. Vaihtoehtoisesti katalyyttipinnoitteet on pinnoitettu kastamalla tai upottamalla valmis, yleensä kennomainen metallinen tai keraaminen katalyyttirakenne katalyyttilietteessä. Valmistuksessa on voitu käyttää myös kombinaatiota näistä valmistustavoista. Aktiiviset metallit ja promoottorit on lisätty jo lietteen joukkoon tai ne on imeytetty pinnoitettuun katalyyttiin jälki-imeyttämällä liuoksesta, jossa liuottimena on vesi tai orgaaninen liuotin (esim. etanoli). Promoottorit voidaan lisätä katalyyttiin imeytysliuoksesta, jossa on epäorgaaninen tai orgaaninen prekursori. Ti voidaan lisätä katalyyttiin esim. Ti-soolina tai Ti-butoksidi-liuoksesta. Keksinnön mukaiseen  
25 katalyyttiin voidaan lisätä komponentteja myös kaasui- tai kiintoaasimenetelmillä (esim. CVD, ALE, mekaaninen sekoitus). Tukiaineen paksuus voi olla käyttötarkoituksen mukaan esim. 0,1 - 200  $\mu\text{m}$  (0,1 - 200  $\text{g/m}^2$ ), tavallisesti välillä 10 - 60  $\mu\text{m}$  (10 - 60  $\text{g/m}^2$ ).

- 35 Keksinnön erään kohteen mukaan katalyytti on pinnoitettu yhteen tai useampaan katalyyttirakenteeseen, joka on metallinen, keraaminen, metallioksidia, SiC:a ja/tai

Si-nitridiä. Keksinnön mukainen katalyyttipinnoite voidaan esi- tai jälkipinnoittaa normaaleihin keraamisiin tai metallisiin kennoihin tai rakenteisiin, joissa aukko-  
muoto, esim. neliö, kolmio, aukkotiheys (10 - 2000 cpsi, aukkoa/neliötuuma, alan  
ammattimiehen termi, kerroin 0,155 - aukkoa/cm<sup>3</sup>) tai seinämäpaksuus (10 - 500  
5 µm), voivat vaihdella laajalla alueella riippuen käyttökohteesta. Kun poistekaasu si-  
sältää suuria määriä partikkeleita tai rikkiyhdisteitä, voidaan käyttää hyvin suuria  
kanavakokoja katalyytissä (< 100 cpsi). Vähän partikkeleita ja rikkiä sisältävissä  
kohteissa voidaan käyttää hyvin pieniä kanavakokoja (esim. >500 cpsi) kennossa.  
Dieselkohteissa tyypillinen aukkoluku on välillä 50 - 600 cpsi. Nämä muuttuja-ar-  
10 vot voivat vaihdella myös samassa kennossa tai peräkkäisissä kennoissa, jolloin  
saadaan etua mm. tehokkaan sekoittumisen, alhaisen painehäviön tai mekaanisen lu-  
juuden takia.

Pinnoitettava kenno voi muodostaa myös eräänlaisen staattisen sekoitinrakenteen,  
jossa on joko erillisissä kanavissa sekoitusvyöhykkeitä (esim. mutkia, virtausesteitä  
15 tai kuristuksia) tai rakenne on muodostettu asentamalla rypytettyjä, aaltomaisia fo-  
lioita tai levyjä päällekkäin sillä tavalla, että aallonharjan suunta poikkeaa kaasun  
tulosuunnasta ja päällekkäisten levyjen aallonharjat ovat erisuuntaisia. Tavallisessa  
metallikennossa rypytetyn folion aallonharjat ovat keskenään ja päävirtaussuunnan  
kanssa samansuuntaisia.

Keksinnön erään kohteen mukaan katalyytti on pinnoitettu yhteen tai useampaan  
kennomaiseen tai huokoiseen rakenteeseen. Näiden kanavat voivat olla virtaussuun-  
taan nähden yhdensuuntaisia ja/tai erisuuntaisia kanavia. Keksinnön erään toisen  
kohteen mukaan katalyytti on pinnoitettu yhteen tai useampaan partikkelierotin-  
ja/tai sekoitinrakenteeseen. Keksinnön erään kohteen mukaan katalyyttiin on liitetty  
25 partikkeliloukku tai -suodatin, joka on valmistettu keraamista, metallista, metalliok-  
sidista, SiO<sub>2</sub>:sta, SiC:sta ja/tai Si-nitridistä.

Sekoitustehokkuutta voidaan säädellä vaihtelemalla aallonharjan ja päävirtaussuun-  
nan välistä kulmaa. Sekoitinrakenteella saadaan aikaan virtauksen sekoittumista  
putken radiaalisuunnassa. Sekoitinrakenteella saadaan aikaan myös tavallista ken-  
30 norakennetta korkeampia erotusasteita partikkeleille. Pinnoitettava rakenne voi olla  
myös osittain tai kokonaan metalliverkkoa, sintrattua huokoista metallia, kuitua tai  
partikkeliloukku.

Keksinnön mukainen katalyytti voi olla pinnoitettuna myös kahteen tai useampaan  
virtaussuunnassa peräkkäisiin tai rinnakkaisiin em. katalyyttirakenteisiin. Eri- tai  
35 samankokoiset katalyyttirakenteet voivat sijaita samassa katalyyttikonverterissa tai

ne voivat olla erillisissä konverttereissa, jolloin niiden välillä on tarvittava määrä putkistoa. Katalyyttien keksinnön mukaiset koostumukset, jalometalli-lataukset (esim. Pt), aukkoluvut (geometriset pinta-alat) tai rakenteet voivat olla keskenään samanlaiset tai erilaiset.

- 5 Uudet dieselmoottorit ovat tavallisesti turbolla varustettuja, jolloin lämpötilat ovat pakoputkistossa alhaisia eikä tilaa suurille konverttereille ole hyvin lähellä moottoritilaa. Tästä syystä keksinnön mukaisia katalyyttipinnoitteita voidaan asentaa myös jaettuina useisiin pienempiin rakenteisiin, joissa lämpötila pakokaasussa on mahdollisimman korkea reaktioiden käynnistämiseksi katalyytissä. Tästä syystä on
- 10 edullista asentaa esimerkiksi yksi tai useampia pieniä katalyyttikennoja tai muita rakenteita (metallikuitu, sekoitin) ennen turboa (esiturbokatalyytti) tai heti sen jälkeen (esikatalyytti). Katalyyttipinnoite voi olla myös missä tahansa pakokaasun kulkureitillä putkien tai rakenteiden (turbon siivet, ulostulot sylintereistä tai turbolta) seinämällä.
- 15 Kun jälkikäsitteilyjärjestelmässä tarvitaan hapetuskatalyytin lisäksi partikkelierotusta, voidaan partikkelierotin pinnoittaa myös keksinnön mukaisella katalyyttipinnoitteella. Tällä tavalla saadaan aikaan erittäin kompakti rakenne. Partikkelierotin voi olla keraami-, metalli-, metallioksidi-, karbidi- (esim. SiC), nitridimateriaalia (esim. SiH<sub>2</sub>), nitridi tai niiden seos. Rakenne voi olla kennomainen partikkeliloukku tai
- 20 sauvarakenne, jolloin kaasu virtaa seinämien reikien läpi ja partikkelit jäävät erottimeen virtaussuunnassa tulopuolelle. Muita partikkelierottimia ovat kuitumaiset, verkkomaiset, vaahtomaiset tai levymäiset rakenteet, jotka voidaan pinnoittaa myös keksinnön mukaisella katalyytillä. Näitä rakenteita voidaan käyttää partikkelierotuksen lisäksi myös hintasyistä tai alhaisen painehäviön takia.
- 25 Keksinnön erään kohteen mukaan katalyytin ensimmäinen osa pinnoitetaan ensimmäisellä pinnoitteella ja toinen osa pinnoitetaan toisella koostumukseltaan erilaisella pinnoitteella (4). Silloin keksinnön mukaiset yhdisteet on jaettu optimaalisella tavalla eri pintojen kesken eivätkä ne voi häiritä kemiallisesti toisiaan valmistusvaiheessa tai käytön aikana. Pinnoitettaessa katalyyttikerroksia päällekkäin on usein
- 30 vaarana, että kerrokset sekoittuvat keskenään etenkin kosteana valmistusvaiheissa. Koostumukset on valittu sen mukaan, että saadaan aikaan toiseen katalyyttipintaan esim. hyvä CO-aktiivisuus ja toiseen hyvä HC-aktiivisuus. Ensimmäisessä katalyyttipinnoitteessa voidaan käyttää esim. promoottorimetallia 1 (esim. Fe, Co) ja toisessa promoottorimetallia 2 (esim. Ti, Mn). Ensimmäisessä katalyyttipinnoitteessa voi
- 35 olla Ce-oksidia ja Ce-promoottoria, mutta toisessa pinnoitteessa ei ole kumpaankaan näistä. Sileässä ja rypytetyssä foliossa voidaan käyttää myös erilaisia zeoliitte-

ja. Ensimmäisessä foliossa voidaan käyttää zeoliitteja, jossa Si:Al<sub>2</sub> on 55 tai alle ja toisessa foliossa zeoliitteja, jossa Si:Al<sub>2</sub> on yli 55.

Katalyytin syttymislämpötilaa voidaan alentaa verrattuna keskimäärin saman verran (esim. 76 g Pt/cft) tilavuusyksikköä kohti Pt:a sisältävään katalyyttiin, mikäli toiseen folioon käytetään korkeampaa (esim. sileään 115 g Pt/cft) ja toiseen matalampaa (esim. 50 g Pt/cft) Pt-latausta.

Eräitä keksinnön mukaisia katalyyttejä on käytetty menestyksellä myös laihaseoskohteissa, jossa seoksen koostumus on pitkään laiha,  $\lambda > 1$  esim. 60 s, ja hetken aikaa rikas,  $\lambda < 1$  esim. 2 – 5 s. Edullisesti  $\lambda < 1,2$ . Tällöin tavoitteena on saada aikaan korkeampi NO<sub>x</sub>-konversio vähäisellä polttoaineen kulutuksen nousulla. Koska nk. normaalit NO<sub>x</sub>-trap-katalyytit deaktivoituvat rikin vaikutuksesta ja rikinpoistaminen vaatii yli 600 – 650 °C:n lämpötilan, on niiden käyttö dieselkohteissa lähes mahdotonta. Tästä syystä dieselkohteissa heterogeenisissä olosuhteissa on hyväksi käyttää katalyyttejä, joissa ei ole lainkaan tai vain vähän normaaleja NO<sub>x</sub>-trap-yhdisteitä, kuten Ba, Sr tai K. Keksinnön mukaisilla katalyyteillä päästään hyvään toimintaan juuri sellaisissa lämpötiloissa, joissa pakokaasu on esim. normaalin liikenneajon aikana. Koska dieselpakokaasuissa lämpötilat ovat erittäin alhaiset, täytyy NO<sub>x</sub>-toiminnaltaan hyvän katalyytin omata alhainen syttymislämpötila CO:lle, vedylle ja hiilivedyille laihalla ja rikkaalla. Tällöin on tarkoituksenmukaista yhdistää hyvä hapetus- ja NO<sub>x</sub>-katalyytti toimimaan heterogeenisiin olosuhteisiin. Toimintaa rikkaiden piikkien aikana voidaan tehostaa lisäämällä katalyyttiin Pt:n lisäksi Rh:a. Katalyytin hyvä toiminta perustuu hapetustilan muutoksiin etenkin jalometalleissa ja Ce-yhdisteessä ja 2. promootorissa. Rikastuspiikkien tarkoitus on pelkistää katalyyttipinnat ja pelkistimiä voi myös adsorboitua katalyyttiin käytettäväksi edelleen laihavaiheen aikana. Typen oksidien pelkistys perustuu silloin typen oksidien varastoitumiseen ja pelkistymisen mekanisme via voidaan kutsua myös NO-hajoamiseksi (NO decomposition) vähintään hieman pelkistyneellä katalyyttipinnalla.

Keksinnön erään kohteen mukaan katalyytti voi muodostua päällekkäin pinnoitetuista kerroksista, joista ainakin yksi on keksinnön mukainen. Keksinnön mukainen katalyytti voidaan pinnoittaa toisella kerroksella, joka on keksinnön mukainen, mutta päällys- tai pintakerroksessa ei ole lainkaan aktiivista metallia. Tällä suojakerroksella voidaan estää täysin aktiivisen metallin irtoaminen katalyytistä, suojella alakerroksia deaktivoitumiselta, edistää partikkeleiden adsorptiota pintaan ja/tai muuttaa pintakerroksen sähköisiä ominaisuuksia (sähkönjohtavuus, varautuminen yms.) verrattuna alakerrokseen.

Keksinnön mukaisen katalyytin pinta voi olla tarkoituksella edullisesti karhea, mikä edistää aineen lämmönsiirtoa ja/tai partikkeleiden poistamista/reaktioita. Karheus saadaan aikaan esim. karkeilla raaka-aineilla, kuten 30 - 100  $\mu\text{m}$ , kuiduilla ja/tai pinnoitusmenetelmillä. Karheus, tukiainepaksuus ja/tai katalyyttisesti aktiivisten kerrosten lukumäärä voi edullisesti vaihdella myös yhden tai useamman katalyytin aksiaalisuunnassa.

Keksinnön rakenteellisia sovellutustapoja ei ole muutenkaan mitenkään rajoitettu. Keksinnön mukainen katalyytti voi keksinnön erään kohteen mukaan olla useamassa virtaussuunnassa rinnakkain tai peräkkäin asennetuissa rakenteissa.

## 10 Keksinnön erityinen kuvaus

Seuraavassa keksintöä on tarkemmin kuvattu esimerkkien 1 - 11 ja kuvien 1 - 3 avulla.

Kuvioissa 1a ja 1b on esitetty keksinnön mukainen katalyytti poikkileikkauskuvana.

Kuviossa 2 on esitetty keksinnön mukaisen katalyytin käyttö NO<sub>x</sub>-konversio (keskimäärin 5 minuutin aikana) heterogeenisissä keskimäärin laihoissa olosuhteissa.

Kuviossa 3 on esitetty katalyyttikoostumuksen hajauttamisen ja yhdistämisen vaikutus keksinnön mukaisen katalyytin toiminnassa.

Kuvioissa 1a ja 1b esitetyssä keksinnön mukaisessa katalyytissä erillisten 1. katalyyttiosan (1) ja 2. katalyyttiosan (2) pinnalla on samanlainen tai erilainen katalyytipinnoite (3, 4), joka koostuu alumiinioksidin ja sideaineiden lisäksi seuraavista kemiallisista yhdisteistä: 1. zeoliitti (5), 2. zeoliitti (6), 3. zeoliitti (7), Ce-oksidi tai Ce-sekaoksidi (8), Ce-oksidin kanssa sekaoksidin tai oksidien seoksen muodostavasta Ce-promoottorista (9), hienojakoisesta 1. promoottorista (10), 2. promoottorista (11) ja aktiivisesta metalleista (12). 1. katalyyttiosa on esimerkiksi suora metallifolio ja 2. katalyyttiosa aaltomainen metallifolio, jolloin ne yhteen kiedottuna muodostavat kennomaisen rakenteen. Katalyyttiosista on voitu muodostaa myös yhtenäinen rakenne ennen pinnoitusta. Keksinnön mukaiset ja vertailtavat katalyytit olivat taulukon 1 mukaisia. Ne tehtiin laboratoriokokeisiin valmistamalla ensin liete jauhemaisista ja liuosmuotoisista raaka-aineista sekä vedestä. Saatu liete sekoitettiin ja jauhettiin kuulamylyssä. Raaka-aineiden ominaisuuksia (laatu, puhtaus, partikkelikoko, mahdolliset stabilaattorit) muuteltiin kokeissa sillä tavalla, että voitiin saada aikaan mahdollisimman pysyvä ja tasainen pinnoite ja että aktiivisuus myöhemmässä laboratoriotestissä oli mahdollisimman suuri. Osa raaka-aineista voitiin lisätä

myös jauhatuksen jälkeen tai sen aikana, jolloin saatiin eroja eri raaka-aineiden sekoittumisen, mahdollisen liukenemisen ja partikkelikoon suhteen. Koska katalyytit olivat pääosin alumiinioksidi- ja zeoliittipohjaisia tai sisälsivät alumiinia ja piitä josta tapauksessa, käytettiin Al- tai Si-sooleja sideaineina. Lisättäessä Ti-soolia katalyyttiin, saatiin aikaan riippuen  $\text{TiO}_2$ -partikkelien koosta soolissa erilaista  $\text{TiO}_2$ :a eli keksinnön mukainen promoottori 1 tai 2 katalyyttiin. Raaka-aineena käytettävän alumiinioksidin pinta-ala (BET) oli 150 - 300  $\text{m}^2/\text{g}$  (edullisesti yli 200  $\text{m}^2/\text{g}$ ) ja partikkelikoko ( $d_{50}$ ) noin 5 - 30  $\mu\text{m}$ . Katalyytteissä käytettiin zeoliitteina ZSM-5:ta, Beta:a ja Y:tä, joissa Si:Al<sub>2</sub> vaihteli välillä 20 - 300 ja ominaispinta-alat olivat yli 350  $\text{m}^2/\text{g}$ . Tällöin zeoliiteilla saadaan aikaan katalyyttiin korkea pinta-ala. Joihinkin zeoliitteihin esi-meystettiin Pt:a tai muita aktiivisia komponentteja etukäteen wet- tai dry-menetelmällä. Käytettyjen puhtaiden  $\text{CeO}_2$ :n,  $\text{TiO}_2$ :n (anataasi, 70 - 150  $\text{m}^2/\text{g}$ ), Mn-oksidiin ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) tai sekaoksidien partikkelikoko oli välillä 1 - 30  $\mu\text{m}$ . Katalyyteissä käytettiin myös puhdasta  $\text{CeO}_2$ :a, jonka pinta-ala oli yli 250  $\text{m}^2/\text{g}$ . Ceriumia sisältävissä sekaoksidoissa raaka-aineen pinta-alat olivat välillä 50 - 200  $\text{m}^2/\text{g}$ . Ne komponentit, jotka lisättiin normaalisti imeyttämällä (wet- tai dry-imeytys) tai liukoissa muodossa lietteeseen, muodostivat pitoisuudesta riippuen partikkeleita (esim. Ce-, La-, Mn-, Co-, Ti-, Fe-oksidiit sekä jalometallit), joiden koko oli noin 1 - 100 nm jakautuneena tukiaineen huokoiselle pinnalle. Tällöin suurimmat partikkelikoot saatiin aikaan suurilla pitoisuuksilla ja yhteissaostamalla metallioksidit katalyytin pinnalle. Katalyytin sisältämiä oksideja lisättiin lietteeseen myös vastaavina sooleina (esim. Ti, Ce, Al).

Valmistetulla lietteellä pinnoitettiin 50  $\mu\text{m}$  paksua sileää ja rypytettyä metallifoliota, näytteet kuivattiin noin 110 °C:ssa ja kalsinoitiin 4 h:n ajan 550 °C:ssa. Wet-imeytysmenetelmässä tukiaineen huokoset täytetään sopivan väkevyisellä liuoksella, jolloin näytteeseen saatiin jäämään haluttu määrä yhdistettä. Dry-imeytyksessä kaikki imeytysliuos, jossa on haluttu määrä aktiivista komponenttia, imeytettiin tukiaineen huokosiin. Kalsinoitaessa staattisessa ilmassa useimmat yhdisteet muodostivat vastaavia oksideja. Pt imeytettiin katalyyttiin nk. kemisorptiomenetelmällä, jossa lähtöliuoksena käytettiin Pt-ammin-karbonaattiliuosta. Tällöin Pt dispergoitui pieniksi partikkeleiksi katalyytin pintaan. Imeytyksen jälkeen katalyytti kuivattiin noin 80 - 300 °C ja kalsinoitiin (ylimäärin hapetta sisältävä seos kuten ilma) ja/tai pelkistettiin rikkaalla seoksella (sisältäen esim. vetyä,  $\text{CO}$ :ta, hiilivetyä tai pakokaasua,  $\lambda < 1$ ). Kennomainen näyte saatiin aikaan käärimällä yhteen sileä ja rypytetty pinnoitettu folio. Muutamassa näytteessä foliot pinnoitettiin kahdella erilaisella päällekkäisellä katalyyttikerroksella. Aktiivisen tukiaineen ominaispinta-ala eri näytteillä oli noin 50 - 300  $\text{m}^2/\text{g}$  valmistuksen jälkeen. Koska katalyytit sisälsivät suurelta osin korke-

an pinta-alan aluminaa ja zeoliitteja, keksinnön mukaisilla näytteillä ominaispinta-ala oli yleensä yli 200 m<sup>2</sup>/g. Tukiaineen määrä metallifolion pinnalla oli noin 40 - 60 m<sup>2</sup>/g.

Taulukko 1. Aktiivisuustesteissä käytettyjä kennokatalyyttejä

No	Koodi	Pt g/cft	Pt % ta	Huom.	Zeol tyyp- pi/%	Zeol2: Zeol3 tyyp- pi/%	Ce % d <sub>50</sub> >0, 4 µm	Ce-promoottori % Zr, Ti, Mn, Co, Pr, Nd, d <sub>50</sub> <0,4 µm	Pro1 % Ti, Mn, Fe, Co, La, Au, Ce, D <sub>50</sub> <0,4 µm	Pro2 % Ti, Mn, D <sub>50</sub> >0,4 µm	Auk- ko- luku cpsi
1	Al-Ce-Zr	210	3	Ref.	-	-	16,7	3,3-Zr	-	-	800
2	Al-Ce-Zr- ZSM5(33)	210	3		19	-	14,6	5,4-Zr	-	-	800
3	Al-Ce-Co- ZSM5(33)- La	40	0,6		19	-	3,3Ce	2,3-Co	4-La	-	800
4	Al- ZSM5(33)- La	190	3	Ref.	19	-	-	-	4-La	-	800
5	Al- ZSM5(33)- La	40	0,6	Ref.	19	-	-	-	4-La	-	800
6	Al-Ce-Co- ZSM5(33)- La	130	2		19	-	4,0	2,3-Co	4-La	-	800
7	Al-Ce-Zr- Beta(25)	240	3,3		19	-	14,6	5,4-Zr	-	-	800
8	Al-Ce-Si- ZSM5(33)	240	3,2		19	-	20	-	Si	-	800
9	Al-Ce- ZSM5(33)	211	3,2	Ref., disper goitu	19	-	9	-	-	-	800
10	Al-Ce-Zr- Beta(25)- La	105	1,8		15	-	10	-	3,5-La	-	400
11	Al-Ce-Zr	105	1,8	Ref.	-	-	16,7	3,3-Zr	-	-	400
12	Al-Ce-Zr- ZSM5(33)	181	3		19	-	16,7	3,3-Zr	-	-	400
13	Al-Ce-Zr- Y(80)	70	1		19	-	16,7	3,3-Zr	-	-	500
14	Al-Ce-Zr- Beta(150)	70	1		19	-	16,7	3,3-Zr	-	-	500
15	Al-Ce-Zr- ZSM5(33)	70	1		7	-	16,7	3,3-Zr	-	-	500
16	Al-Ce-Zr- Ti- ZSM5(33)	70	1		19	-	16,7	3,3-Zr	2,9-Ti	-	300



17	Al-Ce-Zr-ZSM5(280)	70	1		19	-	16,7	3,3-Zr	-		500
18	Al-Ce-Zr-ZSM5(33)	70	1		19	-	16,7	3,3-Zr	-		500
19	Al-Ce-Zr-ZSM5(33)	70	1		30	-	4,2	0,8-Zr	-		500
20	Al-Ce-Zr-ZSM5(33)	70	1		45	-	4,2	0,8-Zr	-		500
21	Al-Ce-Zr-ZSM5(33)	70	1		75	-	4,2	0,8-Zr	-		500
22	Al-Ce-Zr-ZSM5(33)	70	1		19	-	16,7	3,3-Zr	-		300
23	Al-Ce-Zr-ZSM5(33) Pt/Beta(300)	70	1		18	20 (3%Pt)	8,4	1,6-Zr	-		500
24	Al-Ce-Zr-ZSM5(33) -Beta(300)	70	1	Pt-lisäys kahdella tavalla	15	15	8,4	1,6-Zr	-		500
25	Al-Ce-Zr-ZSM5(33) -Pt/Beta(300)-	70	1		15	15(3% Pt)	8,4	1,6-Zr	-		500
26	Al-Ce-Zr-Pt/ZSM5(33)- Beta(300)	70	1		15(3% Pt)	15	8,4	1,6-Zr	-		500
27	Al-Ce-Zr-ZSM5(50) -Beta(300)	70	1	Pt-lisäys kahdella tavalla	15	15	8,4	1,6-Zr	-		500
28	Al-Ce-Zr-ZSM5(50) -Beta(300)-Pt/Y(80)	40	0,6	3 % PtY	10	5 + 5 (3 % Pt)	8,4	1,6-Zr	-		200
29	Al-Ce-Zr-ZSM5(33) -Pt/Beta(300)-Fe	70	1	3 % Pt/Beta	10	10 (3 % Pt)	8,4	1,6-Zr	1,4-Fe		500
30	Al-Ce-Zr-Ce/Beta(300)	70	1	2 % Ce/Beta	-	19 (2 % Ce)	16,7	3,3-Zr	0,4-Ce		500
31	Al-Ce-Zr-Ce/Y(80)	70	1	2 % Ce/Y	-	19 (2 % Ce)	16,7	3,3-Zr	0,4-Ce		500
32	Al-Ce-Zr-ZSM5(33) -Ti	70	1		19	-	16,7	3,3-Zr	1,8-Ti		500

33	Al-Ce-Zr-ZSM5(33)-Ti-Fe	70	1		19	-	16,7	3,3-Zr	1,8-Ti, 2,8-Fe		500
34	Al-Ce-Zr-ZSM5(33)-Pt/Beta(300)-Ti-Fe	70	1		10	10 (3 Pt)	8,4	1,6-Zr	1,8-Ti, 2,8-Fe		500
35	Al-Ce-Zr-ZSM5(33)-Pt/Beta(300)-Ti	70	1		10	10	8,4	1,6-Zr		1,8-Ti	500
36	Al-Ce-Zr-ZSM5(33)-Pt/Beta(300)-Ti-Fe	70	1		10	10	8,4	1,6-Zr	1,4-Fe	1,8-Ti	500
37	Al-Ce-ZSM5(33)-Beta(300)-Ti	70	1		10	10	10	-		20-Ti	500
38	Al-Ce-ZSM5(33)-Beta(300)-Ti	70	1		10	10	10	-		10-Ti	500
39	Al-Ce-Zr-ZSM5(33)-Mn	174	3,1	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> pin-taker-ros	12,5	-	10,9	2,2-Zr		1,7-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	800
40	Al-Ce-Zr-ZSM5(33)-Mn	70	1	MnO <sub>2</sub> + Al pin-taker-ros	12,1	-	10,6	2,1-Zr		5,5-MnO <sub>2</sub>	400
41	Al-Ce-Zr-ZSM5(33)-Mn	62	0,8	MnO <sub>2</sub> + CeO <sub>2</sub> pin-taker-ros	12,5	-	10,9	2,2-Zr	3,7-Ce	5,5MnO <sub>2</sub>	400
42	Al-Ce	145	3	Ref.	-	-	28	-	-	-	800
43	Al-Pt/CeZr-Fe/Beta(220)-ZSM5(50)	70	1		10	10	8,4/1 %Pt	1,6-Zr	0,1-Fe	-	500
44	Al-Ce-Zr-Fe/Beta(220)-Y(80)-Ti	70	1		10	10	8,4	1,6-Zr	0,1-Fe	10 Ti	500
45	Al-Ce-Pr-ZSM5(33)-Beta(300)	70	1		10	10	7,6	2,4-Pr	-	-	500

Pt paino-% metallina, muut paino-% oksidina tukiaineessa. Ce: oksidina tai sekaoksidina, Ce-promoottori: dispergoitu Ce:n pintaan tai muodostaa Ce-sekaoksidin, Pro1= 1. promoottori, dispergoituna alle 0,4  $\mu\text{m}$ :n esim. oksidi- tai metallipartikkeleina aluminaan, zeoliittiin tai tasaisesti koko tukiaineeseen, Pro2 = 2. promoottori, esim. oksidina ja partikkelikoko yli 0,4  $\mu\text{m}$ , ref=vertailukatalyytti. Pt-pitoisuus on esitetty alan käytännön mukaisesti g/cft (grammaa per kuutiojalka, kerroin 0,0283168 - g/m<sup>3</sup>). Aukkoluku on esitetty alan käytännön mukaisesti cpsi=cells per square inch (reikiä neliötuumalla, kerroin 0,155 – aukkoa/cm<sup>3</sup>).

Katalyyttien aktiivisuus testattiin laboratorio-olosuhteissa, jotka simuloivat keskimäärin laihalla käyvien, dieselpolttoainetta käyttävien moottorien pakokaasuja. Propeenia käytettiin simuloimaan pakokaasun hiilivetyjä. Koska kestävyys todellisissa olosuhteissa on ongelma, näytteiden aktiivisuus mitattiin normaalisti vasta sen jälkeen, kun ne oli ensin hydrotermisesti ikäytetty (10 % vettä ilmassa, vaihtuma noin 4000 h<sup>-1</sup> näytteessä) 600 – 700 °C:ssa 20 tunnin ajan. Tällä tavalla valikoitiin sellaiset parhaat näytteet, jotka kestävät hydrotermisesti vaativissa todellisissa pakokaasuissa. Laboratorioreaktorin sisäänmenon koostumusta säädeltiin tietokoneohjatuilla massavirtaussäätimillä ja koostumus analysoitiin jatkuvatoimisilla NO<sub>x</sub>-, CO-, HC- ja O<sub>2</sub>-analysaattoreilla. Olosuhteet aktiivisuuden mittauksessa laboratoriolaitteistolla olivat seuraavia:

Taulukko 2. Laboratoriosimulaatiossa käytettyjä kaasukoostumuksia.

Yhdiste	DIE1	DIE2	DIE3
NO, ppm	300	1000	200
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , ppm	900	500	160
CO, %	900	500	500
H <sub>2</sub> , ppm	300	0	0
O <sub>2</sub> , %	8	15	12
H <sub>2</sub> O, %	10	10	6
CO <sub>2</sub> , %	10	10	6
SO <sub>2</sub> , ppm	0	0/25	0
N <sub>2</sub>	loput	loput	loput
Vaihtuma, h <sup>-1</sup>	50.000	50.000	50.000

Vaihtuma (SV) = pakokaasun virtausmäärä/katalyyttikennon tilavuus

Taulukko 3. Aktiivisuustestitulokset keksinnön mukaisilla ja vertailukatalyyteillä hydrotermisesti ikäytettynä (700 °C/20h).

Kat No	Koodi	Pt g/cft	Testiseos	T <sub>50</sub> , °C CO	T <sub>50</sub> , °C HC	max NO <sub>x</sub> konv-%
1	Al-Ce-Zr	210	DIE1	176	220	80
2	Al-Ce-Zr-ZSM5(33)	210	DIE1	158	218	63
3	Al-Ce-Co-ZSM5(33)-La	40	DIE1	203	260	33
4	Al-ZSM5(33)-La	190	DIE1	180	230	68
5	Al-ZSM5(33)-La	40	DIE1	197	260	43
6	Al-Ce-Co-ZSM5(33)-La	130	DIE1	165	235	63
7	Al-Ce-Zr-Beta(25)	240	DIE1	154	200	76
8	Al-Si-Ce-ZSM5(33)	240	DIE1	150	200	84
9	Al-Ce-ZSM5(33)	211	DIE1	152	220	75
10	Al-Ce-Zr-Beta(25)-La	105	DIE1	175	211	77
11	Al-Ce-Zr	105	DIE1	192	230	62
12	Al-Ce-Zr-ZSM5(33)	181	DIE1	164	179	93
13	Al-Ce-Zr-Y(80)	70	DIE2+SO <sub>2</sub>	189	228	27
14	Al-Ce-Zr-Beta(150)	70	DIE2+SO <sub>2</sub>	187	206	34
15	Al-Ce-Zr-ZSM5(33)	70	DIE2+SO <sub>2</sub>	208	236	32
15	Al-Ce-Zr-ZSM5(33)	70	DIE3	182	205	51
16	Al-Ce-Zr-ZSM5(33)-Ti	70	DIE3	152	161	34
17	Al-Ce-Zr-ZSM5(280)	70	DIE2+SO <sub>2</sub>	211	227	24
18	Al-Ce-Zr-ZSM5(33)	70	DIE2+SO <sub>2</sub>	203	223	22
19	Al-Ce-Zr-ZSM5(33)	70	DIE3	156	159	44
20	Al-Ce-Zr-ZSM5(33)	70	DIE3	157	166	28
21	Al-Ce-Zr-ZSM5(33)	70	DIE3	163	171	36
23	Al-Ce-Zr-ZSM5(33)-Pt/Beta(300)	70	DIE3	150	159	35
24	Al-Ce-Zr-ZSM5(33)-Beta(300)	70	DIE3	149	156	35
25	Al-Ce-Zr-ZSM5(33)-Pt/Beta(300)	70	DIE3	154	162	41
26	Al-Ce-Zr-Pt/ZSM5(33)-Beta(300)	70	DIE3	162	176	33
27	Al-Ce-Zr-ZSM5(50)-Beta(300)	70	DIE3	156	158	37
28	Al-Ce-Zr-ZSM5(50)-Beta(300)-Pt/Y(80)	40	DIE3	171	188	24
29	Al-Ce-Zr-ZSM5(33)-Pt/Beta(300)-Fe	70	DIE3	113	156	38
30	Al-Ce-Zr-Ce/Beta(300)	70	DIE3	142	168	33
31	Al-Ce-Zr-Ce/Y(80)	70	DIE3	159	166	33
32	Al-Ce-Zr-ZSM5(33)-Ti	70	DIE3	151	160	35
33	Al-Ce-Zr-ZSM5(33)-Ti-Fe	70	DIE3	124	166	32
34	Al-Ce-Zr-ZSM5(33)-Pt/Beta(300)-Ti-Fe	70	DIE3	118	169	30
35	Al-Ce-Zr-ZSM5(33)-Pt/Beta(300)-Ti	70	DIE3	151	160	45
36	Al-Ce-Zr-ZSM5(33)-Pt/Beta(300)-Ti-Fe	70	DIE3	116	164	41

37	Al-Ce-ZSM5(33)- Beta(300)-Ti	70	DIE3	145	162	41
38	Al-Ce-ZSM5(33)- Beta(300)-Ti	70	DIE3	148	157	38
39	Al-Ce-Zr-ZSM5(33)-Mn	174	DIE1	190	181	59
40	Al-Ce-Zr-ZSM5(33)-Mn	70	DIE2+SO <sub>2</sub>	217	246	25
41	Al-Ce-Zr-ZSM5(33)-Mn	62	DIE2+SO <sub>2</sub>	247	262	21
42	Al-Ce	145	DIE1	195	250	53
43	Al-Pt/CeZr-Fe/Beta(22)- ZSM5(50)	70	DIE3	137	157	44
44	Al-Ce-Zr-Fe/Beta(22)- Y(80)-Ti	70	DIE3	133	156	33
45	Al-Ce-Pr-ZSM5(33)- Beta(300)	70	DIE3	149	157	45

T<sub>50</sub> = syttymistestissä 50 % konversiota vastaava lämpötila,

### Esimerkki 1.

Tunnettua tekniikka laiaolosuhteissa ovat hapetuskatalyytit, joissa on mm. alumiinaa, zeoliittia, aluminan ja zeoliitin seosta sekä aluminaa yhdessä muiden metallioksidien (SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>) kanssa. Keksinnön mukaisia katalyyttejä ovat taulukon 2 katalyytit no 2, 7, 8, 12, 13, 14, 15, 17, 18, 19, 20, 21, jotka sisältävät alumiinioksidin ja sideaineiden lisäksi yhden zeoliitin (ZSM5(33), ZSM5(280), Beta(25), Beta(300), Y(80)) sekä Ce-oksidin ja Ce-promoottorin. Ce-oksiidiin dispergoituneen Ce-promoottorin (Zr, Si) määrä on selvästi pienempi kuin Ce:n. Aktiivisuustestitulokset dieselpakokaasua simuloivassa seoksessa (DIE1) osoittavat, että keksinnön mukaiset katalyytit syttyvät alemmissa lämpötiloissa kuin vertailukatalyytit (1, 4, 5, 9, 11, 42). Katalyyteissä 18 - 21 on vertailtu katalyyttejä, joissa zeoliittipitoisuus vaihtelee välillä 19 - 75 %. Katalyytissä 15 on zeoliittia vain 7 %. Jos katalyytin ikäytymisolosuhteet ovat miedot, voidaan käyttää korkeampaa zeoliittipitoisuutta. Jos käyttökohteessa katalyytti joutuu olemaan pidempiä aikoja korkeissa lämpötiloissa, silloin on parempi käyttää katalyyttiä, jossa on matala zeoliittipitoisuus. Seoksessa DIE1 on melko paljon hiilivetyjä, jolloin typen oksideja pelkistyy kapealla lämpötilavälillä 180 - 300 °C. Joissakin tapauksissa typen oksidien maksimikonversio oli korkeampi katalyyteillä, joilla syttymislämpötila oli myös korkeampi. Keksinnön mukaisen katalyyttien vertailu katalyyttiin 42 osoittaa, että Ce dispergoituna aluminaan taasisesti saa aikaan huonon aktiivisuuden, joten keksinnöllä on saatu aikaan olennainen parannus hapetuskatalyytin toimintaan.

### Esimerkki 2.

Taulukon 1 katalyytit no 3, 6, 10, 16, 32 ja 33 sisältävät keksinnön mukaisen alumiinioksidipohjaisen koostumuksen, joka sisältää yhden zeoliitin (ZSM5(33) tai

Beta(25)), Ce-sekaoksidin (Ce-promoottori:Co, Zr) ja pieniksi partikkeleiksi, lähinnä alumiinioksidin pintaan dispergoituneen 1. promoottorin (La, Ti, Fe). Näistä ikäytettynä 700 °C:ssa katalyytti 3 latauksella 40 g/cft Pt oli syttymiseltään heikompi kuin vertailukatalyytti 5, mutta tuoreena keksinnön mukainen katalyytti oli parempi. Sitä vastoin korkeammalla latauksella (no 6) keksinnön mukainen katalyytti oli olennaisesti parempi kuin vertailukatalyytti no 4. Tämä tulos osoitti, että Co sopii Ce-promoottoriksi, kun Pt-lataus katalyytissä on korkea.

### **Esimerkki 3.**

Taulukon 1 katalyytit no 24 ja 27 sisältävät alumiinioksidipohjaisen koostumuksen, jossa on lisäksi kahta erilaista zeoliittia ja Ce-sekaoksidia (Ce-oksidi ja Ce-promoottori). Pt on lisätty näytteisiin kahdessa vaiheessa käyttäen ensin imeytysliuosta, joka sisältää  $Pt(NH_3)_4$ -kompleksin ja sitten liuosta, joka sisältää  $Pt(NH_3)_4(OH)_2$ -kompleksin. Tällä tavalla saatiin aikaan katalyyttejä, joiden syttymislämpötila on DIE3-seoksessa olennaisesti alhaisempi kuin vain yhden zeoliitin sisältävällä katalyytillä no 15. Pt:n lisäyksellä kahdesta eri imeytysliuoksesta ja prekursorista saatiin siis aikaan parannus katalyytin toimintaan.

### **Esimerkki 4.**

Taulukon 1 katalyytit no 25, 26 ja 28 sisältävät alumiinioksidipohjaisen koostumuksen, jossa on lisäksi kahta tai kolmea erilaista zeoliittia ja Ce-sekaoksidia. Lisäksi osa katalyytin sisältämästä Pt:sta on lisätty yhteen zeoliittiin (Pt:Beta(300), Pt:ZSM5(33) tai Pt:Y(80)). Myös tällä tavalla syttymislämpötilat olivat alhaisemmat kuin katalyytillä no 15, joskin katalyytti no 26, jossa Pt oli lisätty ZSM5(33):een oli heikoin kahden zeoliitin konsepteista. Katalyytin 28 tulos ei ole aivan vertailukelpoinen johtuen erilaisesta pinnoitusmenetelmästä.

### **Esimerkki 5.**

Taulukon 1 katalyytit no 30 ja 31 sisältävät alumiinioksidipohjaisen koostumuksen, jossa on lisäksi zeoliittia ja Ce-sekaoksidia. Lisäksi zeoliittiin (Beta(300) tai Y(80)) on lisätty 2 % Ce:a (1.promoottori). Ce-lisäyksestä zeoliittiin oli etua reaktioissa, jolloin syttymislämpötilat laskivat verrattuna esim. katalyyttiin 13.

### **Esimerkki 6.**

Taulukon 1 katalyytit no 29, 34, 35 ja 36 sisältävät alumiinioksidipohjaisen koostumuksen, jossa on lisäksi kahta erilaista zeoliittia, Ce-sekaoksidia (Ce-promoot-

torina Zr) ja lähinnä aluminapintaan dispergoitua 1. promoottoria (Ti, Fe). Lisäksi osa katalyytin sisältämästä Pt:sta on lisätty yhteen zeoliittiin (Pt:Beta(300), Pt:ZSM5(33) tai Pt:Y(80)). Fe-lisäyksellä saatiin aikaan alhainen syttyminen CO:lle ja Ti-lisäyksellä parannusta HC-aktiivisuuteen verrattuna esimerkiksi katalyyttiin 15.

#### **Esimerkki 7.**

Taulukon 1 katalyytit no 37 ja 38 sisältävät alumiinioksidipohjaisen koostumuksen, jossa on lisäksi kahta zeoliittia (Beta(300) ja ZSM5(33)) sekä karkeajakeiset Ce-oksidin ( $d_{50} > 0,4 \mu\text{m}$ ) ja Ti-oksidin (=2. promoottori,  $d_{50} > 0,4 \mu\text{m}$ ). Verrattuna katalyyttiin 15 syttymislämpötilat paranivat olennaisesti.

#### **Esimerkki 8.**

Taulukon 1 katalyytit no 39, 40 ja 41 sisältävät 2-kerrosrakenteisen alumiinioksidipohjaisen koostumuksen, jossa alakerroksessa on lisäksi yhtä zeoliittia ja Ceseokaoksidia (Zr) sekä päällyskerroksessa alumiinioksidin joukossa suurina partikkeleina 2. promoottori ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) ja 1. promoottori (Ce). Päällyskerroksessa ei ole lainkaan Pt:a. Tavoitteena oli eriyttää Pt ja 2. promoottori, jolloin hapetusreaktiot Pt:n pinnalla eivät häiriinny tuoreena tai ikäytettynä vuorovaikutuksesta ja saadaan etua noen ja hiilivetyjen hapetuksen suhteen. 2. promoottori on keksinnön mukaisessa katalyytissä usein yhdiste, joka edistää noen palamista ja jonka termien kesto on heikompi kuin muiden komponenttien. Tästä syystä se pyritään saamaan pintaan eri kerrokseen kuin muut komponentit, jotta ei heikennetä niiden (Pt tärkein) termistä tai kemiallista kestävyyttä.

#### **Esimerkki 9.**

Taulukon 1 katalyytissä 22 oli käytössä yli  $400 \text{ mg/m}^3$  rikkivetyä ja erilaisia orgaanisia sulfideja (metyylimerkaptani, dimetyylisulfidi, dimetyylidisulfidi) ja runsaasti happea sisältävässä sellutehtaan poistekaasuvirtauksessa. Sulfidit haisevat jo hyvin pieninä pitoisuuksina ulkoilmassa, vaikka rikkiyhdisteiden kokonaispäästöt ja muut haittavaikutukset ovat melko matalia. Tästä syystä tavoitteena katalyyttiyksiköllä on muuttaa sulfidit rikin oksideiksi, edullisesti rikkidioksidiksi, joiden hajukynnys on huomattavasti sulfideja korkeampi ja jäljellä olevat sulfidit sekoittuessaan ulkoilmaan eivät ylitä ihmisen hajukynnystä. Kaikkien mitattujen sulfidien syttymislämpötila ( $T_{50}$ ) oli katalyytillä selvästi alle  $300^\circ\text{C}$ , kun normaalilla samankokoisella (vaihtuma  $50.000 \text{ h}^{-1}$ ) alumiinioksidipohjaisella katalyytillä syttymislämpötila oli lähes  $400^\circ\text{C}$  samalla Pt-latauksella. Vastaavalla tavalla ko. katalyyttiä voi-

daan käyttää erilaisissa VOC-kohteissa, kun eriliasten hiilivetyjen alhainen syttymis- ja toimintalämpötila on tärkeää.

#### **Esimerkki 10 - kuvio 2.**

Taulukon 1 katalyytit 7 ja 8 testattiin heterogeenisissä laiha-rikas olosuhteissa (kuvio 2). Katalyyteillä päästiin dieselkatalyytille tarvittavissa noin 200 °C lämpötiloissa jopa yli 60 – 80 % keskimääräiseen NO<sub>x</sub>-konversioon. Koska katalyytissä ei ole lainkaan normaaleja NO<sub>x</sub>-adsorptiomateriaaleja (Ba, Sr, K, Na, Mg, La), jotka muodostavat stabiileja haitallisia sulfaatteja laihaolosuhteissa, kestää katalyytti hyvin SO<sub>2</sub>:ta sisältävässä pakokaasussa ja regeneroituu sulfaateista jopa alle 300 °C:ssa normaalien rikastusten tai jopa laihavaiheen aikana. Vaikka toimintaikkuna on melko kapea, on katalyytin NO<sub>x</sub>-adsorptiokapasiteetti merkittävän suuri, sillä se toimi koeseoksessa (laiha 60 s/rikas 5s, normaali NO<sub>x</sub>-adsorptiokatalyyteille käytetty testi) ja ikkuna sopii täydellisesti dieselhenkilöautojen tavoitteisiin (100 – 350 °C).

15 Kuviossa 2 vallinneet olosuhteet:

- HT-ikäytetty 700°C/20h katalyytti laiha-rikasseoksessa.
- Laiha: 500 ppm NO, 3000 ppm HC1, 0.25% CO, 0.08% H<sub>2</sub>, 7% O<sub>2</sub>, 10% CO<sub>2</sub>, 10% H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> lop.
- Rikas: 1500 ppm NO, 3000 ppm HC1, 6% CO, 2% H<sub>2</sub>, 0.1% O<sub>2</sub>, 10 %CO<sub>2</sub>, 10%H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> lop.

#### **Esimerkki 11 - kuvio 3.**

Keksinnön mukaisissa katalyyteissä oli selviä eroja niiden aktiivisuudessa CO:n ja HC:n suhteen. Hajauttamalla katalyytit rinnakkain toinen katalyyttikoostumus sileään ja toinen ryppyfolioon, saatiin aikaan optimaalinen kombinaatio, jossa sekä CO ja HC syttyivät koeseoksessa DIE 3 matalassa lämpötilassa (kuvio 3).

Kuviossa 2 vallinneet olosuhteet:

- Katalyyttikoostumuksen hajauttaminen yhdistämällä hyvä keksinnön mukainen hapetuskatalyytti CO:lle (kat 29) ja HC:lle (kat32).
- Tuoreet hapetuskatalyytit 13, 29 ja 32 DIE3-syttymisseoksessa.
- Katalyytti 29 sileässä ja katalyytti 32 ryppyfoliossa hajautetussa rakenteessa.



Hajautetulla koostumuksella CO:n syttymislämpötila ( $T_{50}$ ) oli 107 °C ja HC:n syttymislämpötila 147 °C. Laboratoriokokeiden mukaan tuoreiden ja ikäytettyjen näytteiden syttymislämpötiloissa ei ollut suuria eroja eli keksinnön mukaiset katalyytit kestävät hyvin vielä 700 °C:n hydrotermisen ikäytyksen.

**Patenttivaatimukset**

1. Alumiinioksidipohjainen katalyytti, keskimäärin ylimäärin happea ( $\lambda > 1$ ) sisältävien savu-, pako- ja poistekaasujen käsittelemiseksi, **tunnettu** siitä, että katalyytti sisältää
- 5       - 1. zeoliitin,
- Ce-yhdisteen,
- Ce-promoottorin, joka on valittu joukosta Zr, Ti, Nb, Mn, Co, Pr, Nd, ja
- aktiivisena metallina Pt:a, Rh:a, Pd:a ja/tai Ir:a, joka on dispergoitu katalyyttiin.
- 10    2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalyytti, **tunnettu** siitä, että se sisältää lisäksi 2. zeoliitin, jonka rakenne, tyyppi ja/tai Si:Al<sub>2</sub> eroaa 1. zeoliitista.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalyytti, **tunnettu** siitä, että se sisältää lisäksi 3. zeoliitin, jonka rakenne, tyyppi ja/tai moolisuhde Si:Al<sub>2</sub> eroaa 1. ja 2. zeoliitista.
- 15    4. Patenttivaatimusten 1 - 3 mukainen katalyytti, **tunnettu** siitä, että zeoliitti on tyypiltään ZSM-5, Beta, Y, mordeniitti tai ferrieriitti.
5. Patenttivaatimusten 1 - 4 mukainen katalyytti, **tunnettu** siitä, että zeoliitissa moolisuhde Si:Al<sub>2</sub> on keskimäärin välillä 1 - 1000.
6. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen katalyytti, **tunnettu** siitä, että katalyytti sisältää 1. promoottorin, joka on Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, La, Au, Ag, Ga, In ja/tai Ce.
- 20    7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen katalyytti, **tunnettu** siitä, että 1. promoottorin keskimääräinen partikkelikoko on  $< 0,4 \mu\text{m}$ .
8. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen katalyytti, **tunnettu** siitä, että Ce-yhdisteen keskimääräinen partikkelikoko on  $\geq 0,4 \mu\text{m}$ .
- 25    9. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen katalyytti, **tunnettu** siitä, että Ce-promoottori on dispergoitu Ce-yhdisteen pintaan tai muodostaa sen kanssa sekaoksidin ja/tai oksidien seoksen.

10. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen katalyytti, **tunnettu** siitä, että katalyytti sisältää myös 2. promoottorin, joka on Ti, V, Cr, Mn, Mo ja/tai W.
11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen katalyytti, **tunnettu** siitä, että 2. promoottorin keskimääräinen partikkelikoko tukiaineessa on  $\geq 0,4 \mu\text{m}$ .
- 5 12. Patenttivaatimuksen 2 mukainen katalyytti, **tunnettu** siitä, että huokosten halkaisija 1. zeoliitissa on keskimäärin  $< 0,6 \text{ nm}$  ja 2. zeoliitissa keskimäärin  $\geq 0,6 \text{ nm}$ .
13. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen katalyytti, **tunnettu** siitä, että 1. promoottori on zeoliittien pinnalla tai rakenteessa.
- 10 14. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen katalyytti, **tunnettu** siitä, että ainakin yhteen zeoliittiin on lisätty Pt:a.
15. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen katalyytti, **tunnettu** siitä, että ainakin yhteen zeoliittiin on lisätty Pd:a, Rh:a ja/tai Ir:a.
- 15 16. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen katalyytti, **tunnettu** siitä, että ainakin yksi aktiivisista metalleista Pt, Rh, Pd ja/tai Ir on Ce-yhdisteen pinnassa.
17. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen katalyytti, **tunnettu** siitä, että se on pinnoitettu yhteen tai useampaan katalyyttirakenteeseen, joka on metallinen, keraaminen, metallioksidia, SiC:a ja/tai Si-nitridiä.
- 20 18. Patenttivaatimuksen 17 mukainen katalyytti, **tunnettu** siitä, että se on pinnoitettu yhteen tai useampaan kennomaiseen tai rakenteeseen.
19. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen katalyytti, **tunnettu** siitä, että katalyytti on pinnoitettu yhteen tai useampaan partikkelierotin- ja/tai sekoitinrakenteeseen.
- 25 20. Patenttivaatimuksen 19 mukainen katalyytti, **tunnettu** siitä, että katalyyttiin on liitetty partikkeliloukku tai -suodatin, joka on valmistettu keraamista, metallista, metallioksidista, SiO<sub>2</sub>:sta, SiC:sta ja/tai Si-nitridistä.
- 30 21. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen katalyytti, **tunnettu** siitä, että aktiivinen metalli on lisätty katalyyttiin tai joihinkin raaka-aineisiin käyttäen ainakin kahta erilaista lähtökompleksia imeytysliuoksessa ja/tai käyttäen erilaista imeytystapaa.

22. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen katalyytti, **tunnettu** siitä, että katalyytissä on kaksi tai useampia erillisiä katalyyttiosia, jotka on pinnoitettu koostumukseltaan tai kerrospaksuudeltaan keskenään erilaisilla keksinnön mukaisilla katalyyteillä tai sen osilla.
- 5 23. Patenttivaatimuksen 22 mukainen katalyytti, **tunnettu** siitä, että katalyytin kaksi tai useampi katalyyttiosa eroavat toisistaan Ce-oksidin ja/tai Ce-promoottorin lisäyksen suhteen.
24. Patenttivaatimuksen 22 mukainen katalyytti, **tunnettu** siitä, että 1. katalyyttiosassa on 1. promoottori ja 2. katalyyttiosassa 2. promoottori.
- 10 25. Patenttivaatimuksen 22 mukainen katalyytti, **tunnettu** siitä, että 1. katalyyttiosassa on Pt:a ja 2. katalyyttiosassa on Rh:a, Pd:a ja/tai Ir:a.
26. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen katalyytti, **tunnettu** siitä, että 1. katalyyttiosassa on 1. promoottori ja 2. katalyyttiosassa 2. promoottori.
- 15 27. Patenttivaatimusten 2 - 5 mukainen katalyytti, **tunnettu** siitä, että ainakin yhden zeoliitissa  $\text{Si:Al}_2 < 55$  ja ainakin yhdessä zeoliitissa  $\text{Si:Al}_2 \geq 55$ .
28. Patenttivaatimusten 27 mukainen katalyytti, **tunnettu** siitä, että zeoliittiin, jossa  $\text{Si:Al}_2 < 55$ , on lisätty Pt:a.
29. Patenttivaatimusten 27 mukainen katalyytti, **tunnettu** siitä, että zeoliittiin, jossa  $\text{Si:Al}_2 \geq 55$  on lisätty Pt:a.
- 20 30. Patenttivaatimusten 27 mukainen katalyytti, **tunnettu** siitä, että zeoliittiin on lisätty Pt:a, joka vastaa korkeintaan 100 %:n ionivaihtosuhdetta Al:n suhteen.
31. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen katalyytti, **tunnettu** siitä, että katalyytti on useammassa virtaussuunnassa rinnakkain tai peräkkäin asennetuissa rakenteissa.
- 25 32. Menetelmä alumiinioksidipohjaisen katalyytin valmistamiseksi, keskimäärin ylimäärin happea ( $\lambda > 1$ ) sisältävien savu-, pako- ja poistekaasujen käsittelemiseksi, **tunnettu** siitä, että katalyyttiin lisätään:
- 1. zeoliitti,
  - Ce-yhdiste,

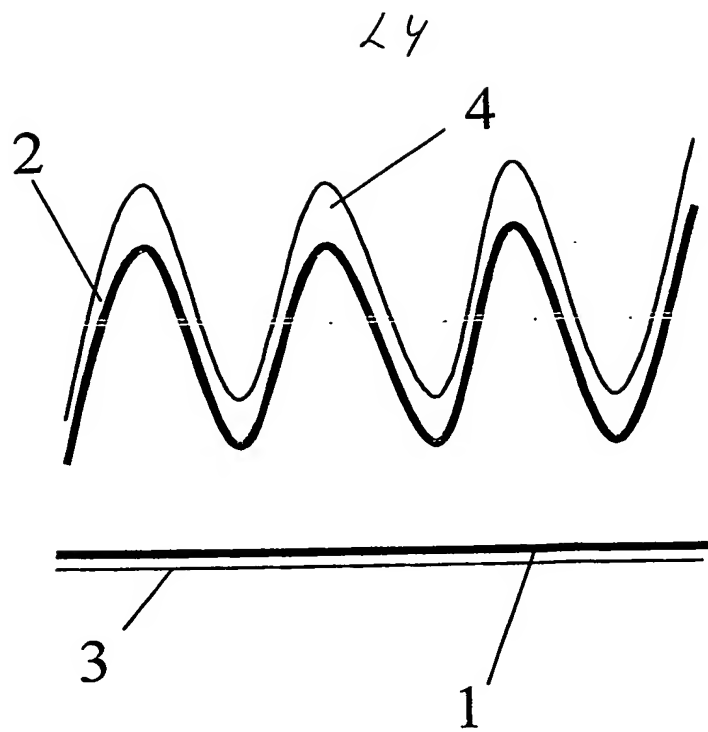
- Ce-promoottori, joka valitaan joukosta Zr, Ti, Nb, Mn, Co, Pr, Nd, ja
- aktiivisena metallina Pt:a, Rh:a, Pd:a ja/tai Ir:a, joka dispergoidaan katalyyttiin.

33. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 - 32 mukaisen katalyytin käyttämiseksi,  
5 **tunnettu** siitä, että katalyytti valmistusvaiheessa tai käytössä käsitellään hapettavalla kaasuseoksella ja/tai pelkistävällä kaasuseoksella.
34. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 - 33 mukaisen katalyytin käyttämiseksi,  
**tunnettu** siitä, että katalyytti valmistusvaiheessa tai käytössä käsitellään ilmalla tai happea sisältävällä staattisella tai dynaamisella seoksella.
- 10 35. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 - 34 mukaisen katalyytin käyttämiseksi,  
**tunnettu** siitä, että katalyytti valmistusvaiheessa tai käytössä käsitellään vetyä, hiilimonoksidia, hiilivetyjä ja/tai pakokaasua sisältävällä staattisella tai dynaamisella seoksella.
- 15 36. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 - 35 mukaisen katalyytin käyttämiseksi,  
**tunnettu** siitä, että olosuhteet kaasuseoksessa ovat keskimäärin laihat, mutta seossuhde muutetaan hetkittäin lähelle stökiometristä seosta ( $\lambda < 1,2$ ) palamissuhteen säädöllä ja/tai polttoaineen/pelkistimen lisäinjektiolla ennen katalyyttiä, jolloin typen oksidit pelkistyvät  $\text{NO}_x$ :n adsorption, hajoamisen ja pelkistyneen katalyyttipinnan ansioista.
- 20 37. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 - 36 mukaisen katalyytin käyttämiseksi,  
**tunnettu** siitä, että katalyyttiä käytetään haitallisten hiilivetyjen, hään, typen yhdisteiden ja rikin yhdisteiden, hapettamiseksi ja/tai pitoisuuden vähentämiseksi.

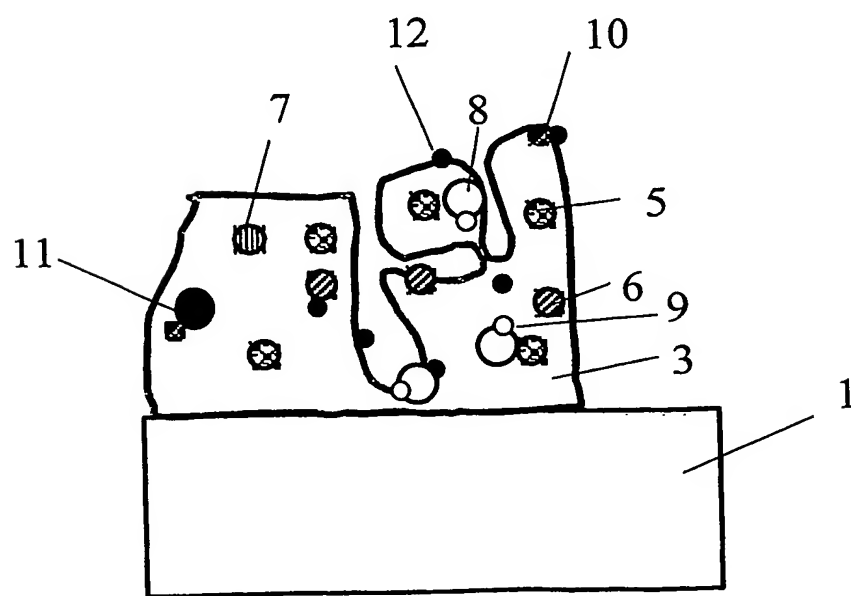
**(57) Tiivistelmä**

Keksinnön kohteena on alumiinioksidipohjainen katalyytti, keskimäärin ylimäärin happea ( $\lambda > 1$ ) sisältävien savu-, pako- ja poistekaasujen käsittelemiseksi. Katalyytti sisältää 1. zeoliitin, Ce-yhdisteen, Ce-promoottorin, joka on valittu joukosta Zr, Ti, Nb, Mn, Co, Pr, Nd, ja aktiivisena metallina Pt:a, Rh:a, Pd:a ja/tai Ir:a, joka on dispergoitu katalyyttiin.

Kuvio 1



Kuvio 1a

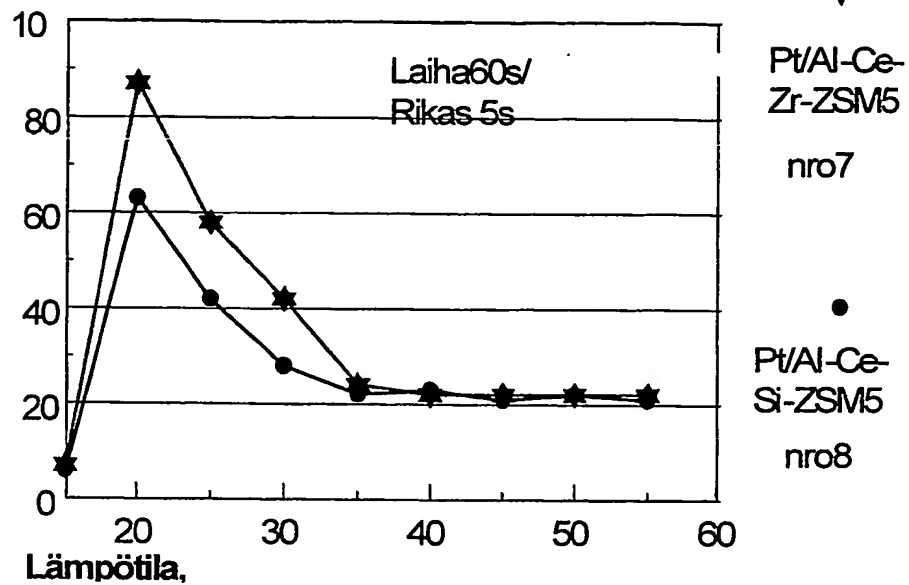


Kuvio 1b

L 4

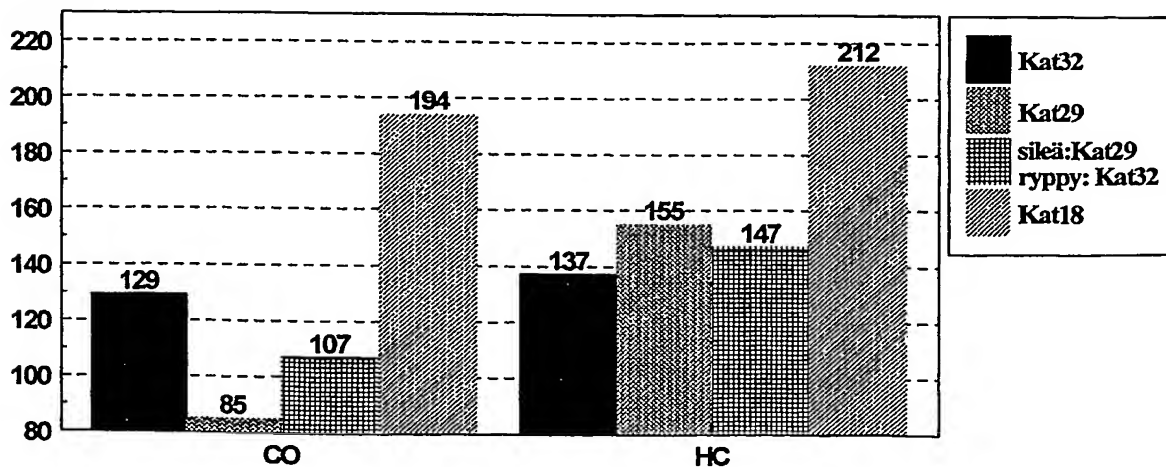
2

Keskimääräinen NOx -konversio, %



Kuvio 2

T50, °C



Kuvio 3